

ERWENT-ACC-NO: 1985-193508

DERWENT-WEEK: 198532

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting silicone rubber compsn. - comprising organo-polysiloxane, and poly:silyl-alkylene siloxane, poly:silane and/or poly:carbo-silane, and organic peroxide

PATENT-ASSIGNEE: SHINETSU CHEM IND CO LTD[SHIE]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0230345 (December 5, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
/ JP 60120755 A	June 28, 1985	N/A	007	N/A
JP 88020463 B	April 27, 1988	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60120755A	N/A	1983JP-0230345	December 5, 1983

INT-CL (IPC): C08K005/00, C08L083/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60120755A

BASIC-ABSTRACT:

Thermosetting silicone rubber compsn. consists of (A) an organopolysiloxane of compositional formula $R_mSiO(4-m)_2$ (R is (substd.) monovalent hydrocarbon gp. and m is 1.98-2.2. (100 pts. wt.); (B) polysil-alkylene siloxane, polysilane, polycarbosilane or a mixt. which has two and more SiH bonds per molecule (0.01-5 pts. wt.); and (C) organic peroxide (0.05-5 pts. wt.).

ADVANTAGE - Compsn. has accelerated curing rate due to addn. of (B). Thus even if the amt. of peroxide used is reduced to one fifth to half as compared with the amt. of peroxide used in conventional methods, a silicone rubber having satisfactory mechanical properties can be obt'd., and as a result, a cured silicone rubber free from formation of foam can be produced easily. /2

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭60-120755

① Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ② 公開 昭和60年(1985)6月28日
 C 08 L 83/04 7016-4J
 C 08 K 5/00 6681-4J
 A(C 08 L 83/04 7016-4J
 83:14
 83:16)
 (C 08 K 5/00
 5:14
 5:54)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

③ 発明の名称 熱硬化性シリコンゴム組成物

④ 特 願 昭58-230345

⑤ 出 願 昭58(1983)12月5日

⑥ 発 明 者 藤 木 弘 直 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
 ーン電子材料技術研究所内
 ⑦ 発 明 者 福 島 基 夫 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリ
 ーン電子材料技術研究所内
 ⑧ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ⑨ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性シリコンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. A) 平均組成式が $R_m SiO_{\frac{4-m}{2}}$ (ここにRは

非炭素または直接の1価炭化水素基、又は

1.98~2.2の正数)で示されるオルガノポ

リシロキサン 100重量部

B) 1分子中に少なくとも2個のSi-Si結合を

有するポリシルアルキレンシロキサン、ポリ

シラン、ポリカルボシランもしくはこれらの

混合物 0.01~5重量部

C) 有機過酸化物 0.05~8重量部

からなることを特徴とする熱硬化性シリ
 ンゴム組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性シリコンゴム組成物、特に

はすぐれた硬化促進効果をもつ熱硬化性シリ
 ンゴム組成物に関するものである。

熱硬化性シリコンゴムについてはその目的、

用途によって各種のものが使用されているが、通

常、これらはいずれも有機過酸化物系の硬化触媒

の存在下での100~400℃の加熱によって硬

化されている。この有機過酸化物としてはベンゾ

イルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、

ジターテラリーブアルパーオキサイド、ビス-2,

4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ターテ

ラリーブアルパーベンゾエートなどが常用されて

いるのであるが、これらは加熱されると容易では

な散散しにくい分解反応を生ずるため、加熱硬化

後のシリコンゴムが物性の低下したものである

という不利を与えることがあり、またこのシリコ

ンゴム組成物が特にフェニル基またはトリフル

オロプロピル基を含有するものであるときにはそ

の硬化速度が遅く成型に時間がかかるという欠点

がある。

このため、この種の熱硬化性シリコーンゴム組成物についてはオルガノハイドロシエンポリシロキサンとカルシウム系化合物とを添加することによつて硬化速度を促進させ、有機過酸化物の添加量を $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に減少させるようにした組成物も提案されている(特公昭52-27140号公報参照)が、これには配合が煩雑となりコストも高くなるという不利があった。

本発明はこのような不利を解決した熱硬化性シリコーンゴム組成物に関するものであり、これはA) 平均組成式が $R_n SiO_{2-\frac{n}{2}}$ (ここにRは非電換または電換の1価炭化水素基、nは1.98~2.2の正数)で示されるオルガノ^{シリ}ロキサン100重量部、B) 分子中に少なくとも2個の≡SiH基を含むポリシルアルキレンシロキサン、ポリシラン、ポリカルボシランまたはこれらの混合物0.01

特開昭60-120755(2)

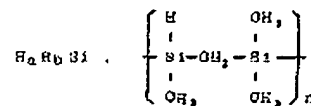
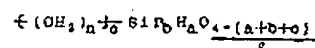
~5重量部、0.1有機過酸化物0.05~5重量部とからなることを特徴とするものである。

本発明者は熱硬化性シリコーンゴム組成物中の有機過酸化物の分解残生成物による不利を解決する手法について種々検討した結果、この組成物に≡SiH基を有するポリシルアルキレンシロキサンを添加すればシリコーンゴムの硬化速度を著しく促進させることができ、有機過酸化物の配合量を $\frac{1}{3}$ 程度にまで減少させることができること、また殆どし弱いシリコーンゴム組成物を発泡のおそれなく硬化させることができ、さらには硬化速度の遅いフェニル基、フルオロアルキル基等シリコーンゴム組成物をも速く硬化させることができるということを見出すとともに、この≡SiH基を有するポリシルアルキレンシロキサンはこれを≡SiH基を有するポリシラン、ポリカルボシランとしてもよいということを確認して本発明を完成させた。

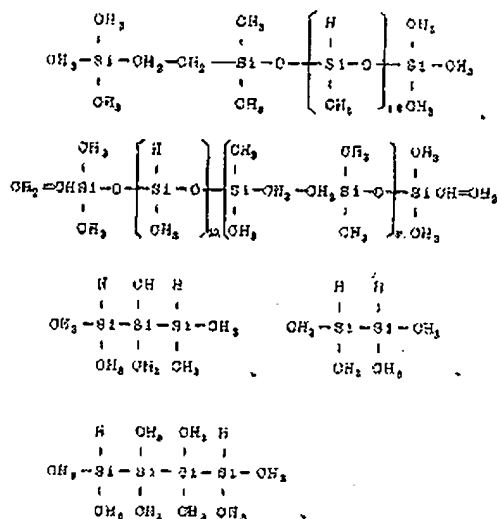
本発明の組成物を構成するA)成分としてのオルガノポリシロキサンは、通常シリコーンオイルまたはシリコーン生ゴムと称されている平均組成式が $R_n SiO_{2-\frac{n}{2}}$ で示される直鎖状のオルガノポリシロキサンで、このRがメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素基の一部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などとされるものであるが、通常はその少なくとも50モル%がメチル基で0~5モル%のビニル基、0~50モル%のフェニル基を含むものとされる。また、このオルガノポリシロキサンはその末端がトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルジビニルシリル基、

メチルフェニルビニルシリル基のようなトリオルガノシリル基または水素基で封鎖されたものとされるが、この組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの強度を低下させないために少なくとも100.0~0.0008の粘度をもつものとするのがよい。

また、本発明の組成物におけるB)成分は前述したようにポリシルアルキレンシロキサン、ポリシラン、ポリカルボシランから選択されるが、これらはその分子中に少なくとも2個のけい素原子に結合した水素基としての≡SiH結合を含むものとする必要がある。これらのシロキサン、シランはその分子中に少なくとも1個の



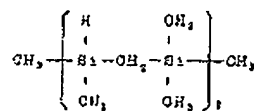
(ここにRは前記に同じ、 $a = 0.1 \sim 1.2$ 、 $b = 1 \sim 2$ 、 $c = 0.01 \sim 1.0$ 、 $a + b = 1.8 \sim 3.0$ 、 $x = 1 \sim 10$)を有する有機シリケート化合物であり、これらに基づきのものが例示される。



分に選択されず、逆に多すぎると本発明の組成物から得られる硬化したシリコーンゴムの物性特性、耐スチーム性などの諸特性が低下するので、A)成分100重量部に対し0.01～5重量部の範囲とすることが必要とされる。

また、このD)成分としての有機過酸化物はこのシリコーンゴム組成物を硬化させるための必須成分とされるもので、従来公知のベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、モノクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキセン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルプロパン、ジブチルパーオキシドなどが例示されるが、これらは上記したA)成分100重量部に対し0.05～5重量部の範囲で添加すればよい。

特開昭60-120755(3)



このB)成分を前記したA)成分に添加した組成物は後記する有機過酸化物を添加し加熱することによって硬化されるが、これはB)成分の量によって硬化速度が著しく促進されるのでこの有機過酸化物の添加量を従来法にくらべて $1/5 \sim 1/2$ までに減少しても得られるシリコーンゴムの機械的強度を實質的に支障のない程度とすることができ、これによって発泡しやすいシリコーンゴム組成物を発泡のせいで硬化させることができ、さらには硬化速度の遅いフェニル基、トリフルオロプロピル基のような基を含むシリコーンゴム組成物の硬化時間が短縮されるという有用性を考えられる。なお、このB)成分のA)成分に対する配合量は少なすぎると上記した効果が著

本発明の熱硬化性シリコーンゴム組成物は上記したA)～D)成分を混練りすることによって得られ、その配合の順序に特に制限はないが、通常の相溶に際してはA)成分と後記する任意成分としての微粉末状シリカ充填剤とを予め均一に混合し、ついでこれにB)およびC)成分を混合することによって行なわれる。なお、この組成物は前記したようにこのD)成分である有機過酸化物の添加量を減少させるとシリコーンゴム成形品の強度が若干低下することがあるが、この場合にはB)成分をフェニル基を含むものとすればよい。また、本発明の組成物は基本的には上記したA)～D)成分から構成されるが、硬化後の機械的強度を向上させるために微粉末状シリカ充填剤を添加することは任意であり、これには従来シリコーンゴム組成物用として公知のヒニームドシリカ、広域シリカ、石英粉末、けいそう土などが例示されるが、これらは粒子径が大きいと硬化後のシリ

特開特許60-120755(4)

コンゴムの機械的強度が低下するので、150
g/m²以上の表面積をもつ微粉末状のものとする
必要があり、A)成分)00重量部に於し8~
4000重量部の範囲で添加すればよい。なお、こ
の組成物には必要に応じてアルコキシラン、末端
シラノールジメチルポリシロキサン、ジフェニル
シランジオールなどのソフター剤、界面活性剤、
充填剤、着色剤など、さらには接着剤としての
カーボンブラックシロキサンなどを添加して
もよく、また充填剤として炭素粉においてよく用
いられている単層石墨としての炭素カルシウム、
セライト、タルク、クレー、マイカ、水酸化アル
ミニウムなどを添加してもよい。

本発明の組成物はモールド成型、押出し成型、
カレンダー成型など種々の加工法によつて成型さ
れるが、いずれの場合も硬化促進剤が十分に混
練されて成型品を得ることができ、通常のシリコ
ンゴムの応用される用途に広く供することがで

きる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中におけ
る部は重量部を、温度は25℃での測定値を示し
たものであり、このシリコンゴム組成物の硬化
特性はO D R (東洋有機化学工業)での測定結
果を、またこの組成物を硬化させて得たシリコ
ンゴム成型品の特性値はJIS K 6301に準拠
した方法での測定値を示したものである。

実施例1~7、比較例1~3

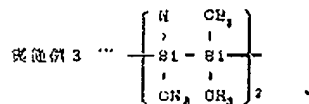
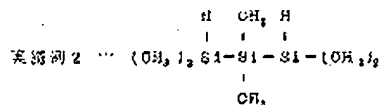
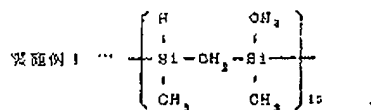
(OH)₂SiO 単位 9.75モル%、(CH₃)₂SiO
CH₂SiO 単位 0.25モル%からなり、末端がトリ
メチルシリル基で封鎖された結晶が10.000、
0.0008のオルガノポリシロキサン100部に
末端に水酸基を有する低分子量のジメチルシリ
ロキサン5部および無定形シリカ40部を1キセ
ーで均一になるまで混練し、150℃で2時間処
理して揮発性成分と水分を除去してペースコンパ
ウンドをつくる。

つぎに、このペースコンパウンドに、第1表に
示した値の下記の≡SiH基含有シリコン化合物
と2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオ
キサイドとを溶媒で溶解し、二ボロールで均一に
混合させたのち、この硬化特性を測定し、ついで
これを圧力30MPa、165℃の条件下で10
分間加圧加熱して成型品とし、さらに200℃で
4時間ポストキュアをしてからこの物性を測定し
たところ、硬化特性は第1表に示したとおりであ
り、物性値については第1表に併記したとおりの
結果が得られた。

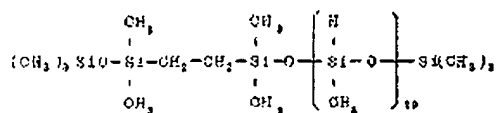
なお、本例では比較のために≡SiH基含有シリ
コン化合物を添加したもの(比較例1)、および特
許公開第2-27180号公報で公知の≡SiH
基含有シリコン化合物を添加したもの(比較例
2、3)についても同様に処理し、この結果を第
1表、第1表に併記した。

(各例における≡SiH基含有シリコン化合物の

組成)



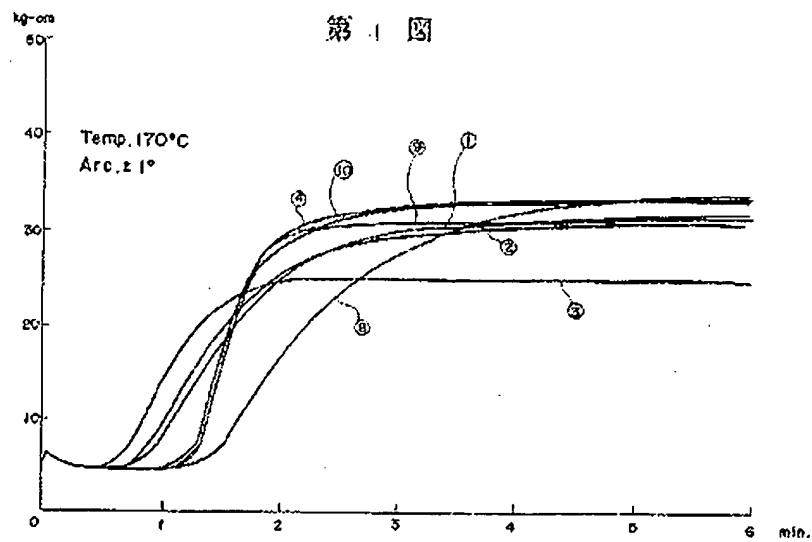
実施例4~7



4. 図面の簡単な説明

特開昭60-120755(6)

第1図、第2図は実施例1～7、比較例1～3
のレゾーングム組成物の硬化速度のODメサ
ートを示したものである。



特開昭60-120755(7)

第 2 図

